

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-214338

(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.Cl.

C09K 11/63

C09K 11/08

C09K 11/64

C09K 11/81

H01J 61/44

(21)Application number : 04-016909

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.01.1992

(72)Inventor : TERAJIMA KENJI  
YAMAKAWA MASAHIKO  
TAKEMURA HIROBUMI  
SUGIMOTO YUJI  
TOMURA TOMOHARU

## (54) BLUE LIGHT-EMITTING FLUORESCENT SUBSTANCE AND FLUORESCENT LAMP

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject blue (bluish green) light-emitting fluorescent substance, having a specific construction, activated with Eu and Mn and improved in deterioration with time.

CONSTITUTION: The objective blue light-emitting fluorescent substance is expressed by the formula (M is Mg, Ca, Sr or Ba; X is F or Cl; is 1.5-5.5; b is 0 to  $5 \times 10^{-3}$ ; c is 0 to  $8 \times 10^{-3}$ ; y is 0.03-0.10; y is 0.01-0.15). Furthermore, the fluorescent substance is preferably used as a fluorescent lamp.

(Mg, Ca, Sr, Ba)O · aAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · bB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · cX<sub>2</sub>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-214338

(43) 公開日 平成5年(1993)8月24日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/63	C P J	6917-4H		
11/08	J	6917-4H		
11/64	C P M	6917-4H		
11/81	C P W	6917-4H		
H 0 1 J 61/44		7135-5E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-16909

(22) 出願日 平成4年(1992)1月31日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 寺島 賢二

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東

芝堀川町工場内

(72) 発明者 山川 昌彦

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東

芝堀川町工場内

(72) 発明者 竹村 博文

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東

芝堀川町工場内

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 青色系発光蛍光体および蛍光ランプ

(57) 【要約】

【目的】 水銀輝線励起下ですぐれた発光強度を示し、かつランプ点灯中の発光強度などの低下が少ない青色系発光蛍光体の提供を目的とし、また色ずれ現象などの発生を抑制することを可能にした蛍光ランプの提供を目的とする。

【構成】 一般式、 $(M_{1-y-z}Eu_zMn_z)O \cdot aAl_2O_3 \cdot bB_2O_3 \cdot cX_2$

(ただし式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれた少なくとも1種の元素、XはFおよびClから選ばれた少なくとも1種の元素、 $1.5 \leq a \leq 5.5$ 、 $0 \leq b \leq 5 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq c \leq 8 \times 10^{-3}$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.01 \leq z/y \leq 0.15$ の数であり、bとcとは同時に0でない)で表される青色系発光の蛍光体およびこの蛍光体を含む蛍光体層を具備する蛍光ランプである。

## 【特許請求の範囲】

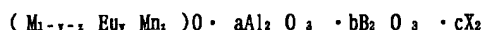
## 【請求項1】 一般式、



(ただし式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれた少なくとも1種の元素、XはFおよびClから選ばれた少なくとも1種の元素、 $1.5 \leq a \leq 5.5$ 、 $0 \leq b \leq 5 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq c \leq 8 \times 10^{-3}$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.01 \leq z/y \leq 0.15$ の数であり、bとcとは同時に0でない)で表されることを特徴とする青色系発光蛍光体。

【請求項2】 発光管内壁面に蛍光体層が被着形成されて成る蛍光ランプにおいて、

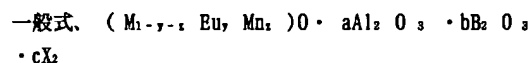
前記蛍光体層が一般式、



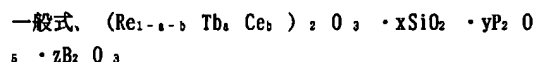
(ただし式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれた少なくとも1種の元素、XはFおよびClから選ばれた少なくとも1種の元素、 $1.5 \leq a \leq 5.5$ 、 $0 \leq b \leq 5 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq c \leq 8 \times 10^{-3}$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.01 \leq z/y \leq 0.15$ の数であり、bとcとは同時に0でない)で表されることを特徴とする青色系発光蛍光体を含有していることを特徴とする蛍光ランプ。

【請求項3】 発光管内壁面に蛍光体層が被着形成されて成る蛍光ランプにおいて、

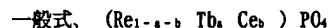
前記蛍光体層が



(ただし式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれた少なくとも1種の元素、XはFおよびClから選ばれた少なくとも1種の元素、 $1.5 \leq a \leq 5.5$ 、 $0 \leq b \leq 5 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq c \leq 8 \times 10^{-3}$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.01 \leq z/y \leq 0.15$ の数であり、bとcとは同時に0でない)で表される青色系発光蛍光体(B)と、



(ただし式中、ReはY、La、Gdから選ばれた少なくとも1種の元素、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0.1 \leq a+b \leq 0.7$ 、 $x \geq 0$ 、 $y > 0$ 、 $5.0 \times 10^{-6} \leq z \leq 6.0 \times 10^{-3}$ 、 $0.8 \leq x+y+z \leq 1.30$ の数)もしくは、



(ただし式中、ReはY、La、Gdから選ばれた少なくとも1種の元素、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0.1 \leq a+b \leq 0.7$ の数)で表される少なくとも1種の緑色発光蛍光体(G)と、



(ただし式中、LnはY、La、Gdから選ばれた少なくとも1種の元素、 $0.01 \leq m \leq 0.02$ の数)で表される赤色発光蛍光体(R)とを含有し、かつ全蛍光体の総重量を100重量%としたとき、蛍光体(B)が0.1~45重量%、蛍光体(G)が15~60重量%、蛍光体(R)が5~70重量%であることを特徴とする蛍光ランプ。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、経時劣化を改善した2価のEu(ユーロピウム)およびMn(マンガン)で付活された青色ないし青色系(青緑色)発光蛍光体およびそれを用いた蛍光ランプに関する。

## 【0002】

【従来の技術】周知のように蛍光ランプは、一般照明用蛍光ランプを始めとして、最近OA機器用光源、巨大画面用の画素光源、液晶ディスプレイのバックライトなど広い分野で使用されている。また、三波長域発光形蛍光ランプは高演色性および高効率性を同時に満足することから、一般照明用として普及している。

【0003】前記蛍光ランプ(低圧水銀蒸気放電ランプ)は、一般的に内壁面に蛍光体層が設けられたガラス管内に、水銀、電離性の希ガスおよび一対の放電電極を封入し、電離性の希ガス中で陽光柱放電を生じさせるように構成されている。そして、この種の蛍光ランプには、直管形、環状形、U字形、鞍形などがあり、最近では小形化が急速に推進されている。

【0004】ところで、この種の蛍光ランプにおいては、高演色性および高効率性の点から、比較的狭帯域の発光スペクトル分布を有する青色、緑色および赤色の各色に発光する蛍光体を所定の割合で混合し、この混合蛍光体により蛍光体層を形成した三波長域発光形蛍光ランプが注目されている。この蛍光ランプでは、前記したように、比較的狭帯域の発光スペクトル分布を有する青色、緑色および赤色の各色に発光する蛍光体の混合体で蛍光体層が形成されるため、各蛍光体の発光特性がランプ点灯中に変化すると、初期のランプ発光色からのずれを生じることになる。すなわち、ランプ点灯中における各蛍光体の光出力(発光強度)の低下や、各発光色の変化率の違いにより色ずれ現象が起こり、品質の低下要因となっている。また、前記三波長域発光形蛍光ランプにおいては、青色発光蛍光体成分として、アルミン酸塩蛍光体が多用されており、たとえば2価のEu付活アルミン酸塩青色発光蛍光体 $[a(M, Eu)O \cdot bAl_2O_3]$ (特公昭52-22836号公報など)や、2価のEuおよびMn付活アルミン酸塩青色発光蛍光体 $[a(M, Eu, Mn)O \cdot bAl_2O_3]$ (特公昭58-22496号公報など)が知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記青色系発光成分としてのアルミン酸塩蛍光体は、ランプ点灯中の蛍光体の光出力(発光強度)の維持の点で満足いくものとはいえず、改良すべき点が多いのが現状である。すなわち、三波長域発光形蛍光ランプにおいては、ランプ発光強度を高め、かつ色ずれ現象を小さくすることが望まれている。この色ずれ現象を最小限にするためには、ランプ点灯中の蛍光体の光出力(発光強度)の低下を極力抑制することが必要である。しかしながら、上述したような従来の青色系発光の蛍光体は、ランプ点灯中の光出

3

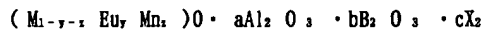
力（発光強度）を十分に維持することができず、経時的に光出力が低下し易いという問題を抱えており、かつ色度（ $x$ 、 $y$ ）の変動が比較的大きく三波長域発光形蛍光ランプの品質低下要因となってしまう。換言すると、点灯中における前記混合蛍光体を成す各蛍光体の劣化の相違によって、白色の色温度などが変動して、蛍光ランプの品質を損なうという問題がある。特に、この現象は管壁負荷の高い蛍光ランプ、つまり小形化もしくは高出力化を図った蛍光ランプの場合、全光束（発光出力）の低下率が大きく、また着色（黒化）現象が早期に発生し易いなどの問題が顕著となる。

【0006】本発明者らは、前記三波長域発光形蛍光ランプの品質低下、つまり点灯中における色温度の変動（色度図における $x$ 、 $y$ の変動）につき、実験、検討を重ねた結果、青色系を発光する蛍光体の組成を選択し精度よく制御した場合、蛍光ランプ点灯中における発光出力の低下および色度の変動が容易に防止されることを確認した。

【0007】本発明は上記知見に基づき、水銀輝線励起下ですぐれた発光強度を示し、かつランプ点灯中の発光強度などの低下が少ない青色系発光蛍光体の提供を目的とし、また色ずれ現象などの発生を抑制することを可能にした蛍光ランプの提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の青色系（青緑色）発光の蛍光体は、一般式、



（ただし式中、 $M$ は $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ および $Ba$ から選ばれた少なくとも1種の元素、 $X$ は $F$ および $Cl$ から選ばれた少なくとも1種の元素、 $1.5 \leq a \leq 5.5$ 、 $0 \leq b \leq 5 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq c \leq 8 \times 10^{-3}$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.01 \leq z/y \leq 0.15$ の数であり、 $b$ と $c$ とは同時に0でない）で表されることを特徴とする。

【0009】また、本発明の蛍光ランプは、上記青色系発光の蛍光体を少なくとも含む蛍光体層を具備することを特徴としている。

【0010】上記一般式における $a$ 、 $b$ 、 $y$ 、 $z$ の値（数値）の範囲限定理由は、以下の通りである。まず、 $Al_2 O_3$ の組成比を示す $a$ の値が1.5より小さいと、結晶構造が不安定になり、蛍光ランプ製造工程中の劣化が大きく十分な発光出力が得られず、また5.5より大きいと非発光相の存在が無視できなくなり、十分な発光出力（全光束）が得られないからである。さらに、 $Ba O_3$ の組成比を示す $b$ の値が $5 \times 10^{-3}$ 以下の濃度領域では、発光出力の向上に寄与するが、逆に $5 \times 10^{-3}$ を超えると蛍光ランプ点灯中の色度（ $x$ 、 $y$ ）の変動が大きくなり実用性を損なうし、また $X_2$ の組成比を示す $c$ の値は $8 \times 10^{-3}$ 以下、好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$ の範囲に選択される。つまり、 $8 \times 10^{-3}$ より大きくても三波長域発光形蛍光ランプの点灯中における発光出力が低下する。次

4

に、 $Eu$ の付活量を示す $y$ の値が0.03より小さくとも、また0.10より大きくとも、ともに発光出力が低下するからである。さらに、 $Eu$ と $Mn$ の付活量の比を示す $z/y$ の値が0.01より小さくとも、また0.15より大きくとも、ともに三波長域発光形蛍光ランプの点灯中における発光出力が著しく低下するからである。そして、この蛍光体は管壁負荷 $0.05W/cm^2$ 以上の蛍光ランプへの適用において顕著な効果を呈するが、管壁負荷が低い場合でも有意差的に効果を呈する。

10 【0011】また、本発明において前記一般式、

$(M_{1-y-z}; Eu, Mn)_2 O \cdot aAl_2 O_3 \cdot bBa O_3 \cdot cX_2$  で表される青色系（青緑色）発光蛍光体（B）を一蛍光体成分として、三波長域発光形蛍光ランプを構成するに当たって用いる緑色発光蛍光体（G）としては、

一般式、 $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$ 、

一般式、 $(Re_{1-a-b}; Tb, Ce)_2 O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yP_2 O_5 \cdot zBa O_3$

（ただし式中、 $Re$ は $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ から選ばれた少なくとも1種の元素、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0.1 \leq a+b \leq 0.7$ 、 $x \geq 0$ 、 $y > 0$ 、 $5.0 \times 10^{-6} \leq z \leq 6.0 \times 10^{-3}$ 、 $0.8 \leq x+y+z \leq 1.30$ の数）もしくは、

一般式、 $(Re_{1-a-b}; Tb, Ce)_2 PO_4$

（ただし式中、 $Re$ は $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ から選ばれた少なくとも1種の元素、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0.1 \leq a+b \leq 0.7$ の数）で表される少なくとも1種の緑色発光蛍光体（G）が好ましく、さらに赤色発光蛍光体（R）としては、

一般式、 $(Ln_{1-m}; Eu)_2 O_3$

（ただし式中、 $Ln$ は $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0.01 \leq m \leq 0.02$ の数）で表される赤色発光蛍光体（R）が挙げられる。そして、これらの蛍光体は、全蛍光体の総重量を100重量%としたとき、蛍光体（B）0.1~45重量%、蛍光体（G）15~60重量%、蛍光体（R）5~70重量%の範囲内でそれぞれ選択される。

【0012】本発明に係る青色系発光蛍光体は、以下のような原料を用いて製造される。まず、蛍光体原料としては、アルカリ土類金属源にはアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物、炭酸塩などの高温において容易にアルカリ土類金属の酸化物になる化合物などを用いる。ユーロピウム（Eu）源には酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウムなど高温において容易に酸化ユーロピウムになるユーロピウム化合物を、またマンガン源には炭酸マンガンなど高温において容易に酸化マンガンになるマンガン化合物を用いる。一方、アルミニウム源には酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムなど高温において容易に酸化アルミニウムになるアルミニウム化合物を用い得る。硼素源には、硼酸、硼酸アンモニウム、硼酸マグネシウムなどの硼素化合物が用いられ、またハロゲン源としては、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、塩化

アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウムなどのハロゲン化合物が用いられる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0014】実施例1、比較例1、従来例

BaCO<sub>3</sub> : 125.04 g

Mg(OH)<sub>2</sub> : 46.66 g

MnCO<sub>3</sub> : 0.7357 g

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 14.08 g

(Ba<sub>0.396</sub>Mg<sub>0.650</sub>Eu<sub>0.050</sub>Mn<sub>0.004</sub>)O・2.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.0005F<sub>2</sub>

で表される2価のEuおよびMn付活の青色発光蛍光体を得た。

【0016】前記で得た青色発光蛍光体を用い、常套の手段により図1に一部切欠断面的に示すような40 W蛍光ランプFL40SS・B/37を作成し、この蛍光ランプについて初期（製造直後）発光出力および色度（x, y）と、1000時間点灯後における発光出力および色度（x, y）とをそれぞれ測定した。また、比較例1として、(Ba<sub>0.396</sub>Mg<sub>0.650</sub>Eu<sub>0.050</sub>Mn<sub>0.004</sub>)O・2.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される青色発光蛍光体を用いて、同様に蛍光ランプを作製し、初期（製造直後）発光出力および色度（x, y）と、1000時間点灯後における発光出力および色度（x, y）とをそれぞれ測定した。さらに従来例として（Ba, Eu）Mg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>で表される青色発光蛍光体を用いて、同様に蛍光ランプを作製し、初期（製造直後）発光

(Ba<sub>0.350</sub>Mg<sub>0.6084</sub>Eu<sub>0.0400</sub>Mn<sub>0.0016</sub>)O・2.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.00007F<sub>2</sub>

で表される2価のEuおよびMn付活の青色発光蛍光体を得た。

【0018】前記で得た青色発光蛍光体を用い、常套の手段により40 W蛍光ランプFL40SS・B/37を作成し、この蛍光ランプについて初期（製造直後）発光出力および色度（x, y）と、1000時間点灯後における発光出力および色度（x, y）とをそれぞれ測定した。また、比較例2として、(Ba<sub>0.3500</sub>Mg<sub>0.6084</sub>Eu<sub>0.0400</sub>Mn<sub>0.0016</sub>)O・2.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される青色発光蛍光体を用いて、同様に蛍光ランプを作製し、初期（製造直後）発光出力および色度（x, y）と、1000時間点灯後における発光出力および色度（x, y）とをそれぞれ測定した。

★

(Ba<sub>0.202</sub>Ca<sub>0.010</sub>Mg<sub>0.700</sub>Eu<sub>0.080</sub>Mn<sub>0.008</sub>)O・4.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.0003B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.00005F<sub>2</sub>

で表される2価のEuおよびMn付活の青色発光蛍光体を得た。

【0020】前記で得た青色発光蛍光体を用い、常套の手段により40 W蛍光ランプFL40SS・B/37を作成し、この蛍光ランプについて初期（製造直後）発光出力および色度（x, y）と、1000時間点灯後における発光出力および色度（x, y）とをそれぞれ測定した。また、比較例3として、(Ba<sub>0.202</sub>Ca<sub>0.010</sub>Mg<sub>0.700</sub>Eu<sub>0.080</sub>Mn<sub>0.008</sub>)O・4.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される青色発光蛍光体を用

\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 424.15 g

MgF<sub>2</sub> : 7.477 g

上記のごとく各出発原料を秤量し、これらをボールミルに投入して、十分に粉碎、混合した。次いで、この原料混合物をルツボに入れ、空気中において1400℃で3時間焼成した。得られた焼成物を粉碎した後、再びルツボに入れ、水素3%+窒素97%の還元性雰囲気中にて、1500℃で4時間焼成した。

【0015】こうして得た焼成物を粉碎し、さらに水洗

\*10などの処理を加えることによって、

※出力および色温度（x, y）と、1000時間点灯後における発光出力および色温度（x, y）とをそれぞれ測定した。なお、図1において1はガラス製発光管、2は発光管1内壁面に被着形成された蛍光体層、3は口金をそれぞれ示す。

【0017】実施例2、比較例2

BaCO<sub>3</sub> : 42.76 g

Mg(OH)<sub>2</sub> : 21.97 g

MnCO<sub>3</sub> : 0.1138 g

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 4.360 g

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 170.41 g

AlF<sub>3</sub> : 10.40 g

上記のごとく各出発原料を秤量し、これらをボールミルに投入して、十分に粉碎、混合した。以下実施例1の場合と同様にして、次式

★【0019】実施例3、比較例3

BaCO<sub>3</sub> : 18.77 g

CaCO<sub>3</sub> : 0.4713 g

MgCO<sub>3</sub> : 27.79 g

MnCO<sub>3</sub> : 0.4330 g

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 6.628 g

Al(OH)<sub>3</sub> : 286.48 g

H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> : 3.494 g

AlF<sub>3</sub> : 5.932 g

上記のごとく各出発原料を秤量し、これらをボールミルに投入して、十分に粉碎、混合した。以下実施例1の場合と同様にして、次式

いて、同様に蛍光ランプを作製し、初期（製造直後）発光出力および色度（x, y）と、1000時間点灯後における発光出力および色度（x, y）とをそれぞれ測定した。

【0021】実施例4～15、比較例4～15

前記実施例1～3および比較例1～3に準じて以下に示す組成の2価のEuおよびMn付活の青色発光蛍光体を得た。

【0022】

- 7  
実施例4 : (Ba<sub>0.335</sub> Sr<sub>0.050</sub> Mg<sub>0.502</sub> Eu<sub>0.100</sub> Mn<sub>0.015</sub>) O · 2.0 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.005 Cl<sub>2</sub>
- 8  
実施例5 : (Ba<sub>0.4050</sub> Mg<sub>0.5617</sub> Eu<sub>0.0300</sub> Mn<sub>0.0033</sub>) O · 4.4 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.0001 F<sub>2</sub>
- 実施例6 : (Ba<sub>0.3692</sub> Mg<sub>0.5500</sub> Eu<sub>0.0800</sub> Mn<sub>0.0008</sub>) O · 2.5 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.00008 Cl<sub>2</sub>
- 実施例7 : (Ba<sub>0.358</sub> Mg<sub>0.550</sub> Eu<sub>0.080</sub> Mn<sub>0.012</sub>) O · 2.5 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.00008 Cl<sub>2</sub>
- 実施例8 : (Ba<sub>0.398</sub> Mg<sub>0.550</sub> Eu<sub>0.050</sub> Mn<sub>0.004</sub>) O · 2.6 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.008F<sub>2</sub>
- 実施例9 : (Ba<sub>0.398</sub> Mg<sub>0.550</sub> Eu<sub>0.050</sub> Mn<sub>0.004</sub>) O · 2.6 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.00002F<sub>2</sub>
- 実施例10 : (Ba<sub>0.3651</sub> Ca<sub>0.0150</sub> Mg<sub>0.5450</sub> Eu<sub>0.0700</sub> Mn<sub>0.0049</sub>) O · 3.0 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.005 B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> · 0.0005 F<sub>2</sub>
- 実施例11 : (Ba<sub>0.3900</sub> Mg<sub>0.5434</sub> Eu<sub>0.0600</sub> Mn<sub>0.0066</sub>) O · 1.5 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.0007 Cl<sub>2</sub>
- 実施例12 : (Ba<sub>0.3900</sub> Mg<sub>0.5434</sub> Eu<sub>0.0600</sub> Mn<sub>0.0066</sub>) O · 5.5 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.0007 Cl<sub>2</sub>
- 実施例13 : (Ba<sub>0.2650</sub> Ca<sub>0.0250</sub> Sr<sub>0.010</sub> Mg<sub>0.5768</sub> Eu<sub>0.0800</sub> Mn<sub>0.0432</sub>) O  
· 2.3 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> · 0.00004 F<sub>2</sub>
- 実施例14 : (Ba<sub>0.398</sub> Mg<sub>0.550</sub> Eu<sub>0.050</sub> Mn<sub>0.004</sub>) O · 2.6 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.0000002 B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> · 0.0005 F<sub>2</sub>
- 実施例15 : (Ba<sub>0.3500</sub> Mg<sub>0.6084</sub> Eu<sub>0.0400</sub> Mn<sub>0.0016</sub>) O · 2.7 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
· 0.00007 Cl<sub>2</sub>

なお、比較例4～15は前記実施例4～15に対応した組成式においてB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>のいずれをも含有しないものである。

【0023】前記で得た各青色発光蛍光体を用い、常套の手段により40 W蛍光ランプFL40SS・B/37を作成し、こ

の蛍光ランプについて初期（製造直後）発光出力および色度（x, y）と、1000時間点灯後における発光出力および色度（x, y）とをそれぞれ測定した。この測定結果を前記実施例1～3および比較例1～3の場合と併せて表1に示す。（以下余白）

表 1

	初期発光出力(%)		色度の変動 (×10 <sup>-3</sup> )		管壁負荷 (W/cm <sup>2</sup> )
	実施例	比較例	実施例	比較例	
実施例 1	103.5	100.0	x=3.5, y=4.0	x=6.0, y=6.5	0.04
" 2	104.0	100.0	x=2.5, y=4.0	x=6.0, y=7.0	0.04
" 3	105.0	100.0	x=3.0, y=3.5	x=5.5, y=6.0	0.04
" 4	102.5	100.0	x=3.5, y=4.0	x=5.0, y=6.5	0.04
" 5	103.0	100.0	x=2.0, y=4.0	x=5.5, y=7.0	0.04
" 6	104.0	100.0	x=3.5, y=4.0	x=5.5, y=5.5	0.03
" 7	103.5	100.0	x=3.5, y=4.5	x=6.5, y=6.5	0.03
" 8	103.0	100.0	x=3.0, y=4.0	x=7.0, y=6.0	0.03
" 9	104.0	100.0	x=2.5, y=3.0	x=6.0, y=7.5	0.03
" 10	105.5	100.0	x=2.5, y=3.5	x=5.0, y=6.0	0.03
" 11	103.0	100.0	x=3.5, y=4.5	x=6.0, y=6.5	0.04
" 12	102.5	100.0	x=3.0, y=4.0	x=5.5, y=6.5	0.04
" 13	103.0	100.0	x=3.5, y=5.0	x=6.5, y=6.5	0.04
" 14	104.0	100.0	x=4.5, y=4.5	x=6.0, y=7.5	0.04
" 15	106.5	100.0	x=3.5, y=4.5	x=9.0, y=9.5	0.05
" 15a	106.5	100.0	x=3.5, y=4.0	x=9.0, y=9.5	0.08
" 15b	107.0	100.0	x=3.5, y=4.5	x=9.5, y=10.0	0.10
" 15c	107.0	100.0	x=3.0, y=4.5	x=9.0, y=10.0	0.15

上記表1から分かるように実施例の蛍光体で蛍光体層を形成した蛍光ランプの場合は、いずれも初期発光出力高く、また長時間点灯した後における色度の変動も小さく、すぐれた特性を有することが確認される。

#### 【0024】実施例16

赤色発光蛍光体として(Y,Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、緑色発光蛍光体として(La,Ce,Tb)PO<sub>4</sub>、青色系発光蛍光体として上記実施例1~15もしくは比較例で作製した(M<sub>1</sub>-y-zEu<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O·aAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·bBaO<sub>3</sub>·cCl<sub>2</sub>をそれぞれ用い、これら3種類の蛍光体の総重量を100%とした時、それぞれ45重量%、35重量%、20重量%の割合で含有するように充分混合した。なお、実施例1' a~15' cおよび比較例1' a~15' cは、それぞれ前記実施例1~15c、比較例1a~15cに対応したものである。つまり、前記混\*

\*合蛍光体の調製において、青色系発光蛍光体として実施例1~15c、比較例1a~15cの蛍光体を用いたものである。上記混合蛍光体を用いて、前記図1に示す蛍光ランプをそれぞれ作製した。また従来例として前記青色発光蛍光体に(Ba,Eu)Mg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>を用いる以外は、上記実施例の場合と同一条件で蛍光ランプ(従来例)を作製した。

【0025】これらの三波長域発光形蛍光ランプをそれぞれ点灯し特性を評価したところ、製造直後の蛍光ランプの発光強度(M<sub>1</sub>)と、1000時間点灯後の発光強度(M<sub>2</sub>)との発光強度比(M<sub>2</sub>/M<sub>1</sub>)は、表2に示すごとくであった。なお、比較例については表2にその代表例として一部を表示した。(以下余白)

表 2

	初期発光出力 M <sub>1</sub>	1000時間点灯後の 発光強度 M <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> /M <sub>1</sub>
実施例1'	102.0	100.0	0.980
比較例1'	100.0	95.0	0.950
実施例2'	102.5	100.5	0.980
比較例2'	100.0	95.5	0.955
実施例3'	103.0	100.5	0.976
比較例3'	100.0	95.0	0.950
実施例4'	101.5	99.5	0.980
" 5'	101.5	99.0	0.975
" 6'	102.0	100.0	0.980
" 7'	102.0	100.0	0.980
" 8'	101.5	99.9	0.984
" 9'	103.0	101.5	0.985
" 10'	103.0	101.0	0.981
" 11'	101.5	99.5	0.980
" 12'	101.5	99.0	0.975
" 13'	102.0	100.5	0.985
" 14'	102.5	100.5	0.980
" 15'	104.0	101.5	0.976
" 15a'	104.0	101.0	0.971
" 15b'	105.0	102.0	0.971
" 15c'	105.5	102.5	0.972

上記表2から分かるように、本発明に係る蛍光体を青色系発光蛍光体として用いた三波長域発光型蛍光ランプの場合は、いずれも長時間点灯における色度の変動も低減し、良好な発光効率を長時間に亘って保持・発揮する点と相俟って、品質のすぐれた蛍光ランプとして機能する。

#### 【0026】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、すぐれた発光強度を示し、かつランプ点灯中の発光強度の低下が少ないばかりでなく、前記点灯中における色度の

変動も小さい青色系発光蛍光体および三波長域発光形蛍光ランプなどを提供することができる。つまり、点灯中の発光強度の低下が少なく、また色ずれなどを防止された蛍光ランプの実現が可能となる。

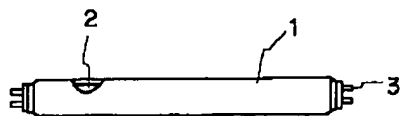
【図面の簡単な説明】

【図1】 蛍光ランプの構成例を示す一部切欠断面図。

【符号の説明】

1…ガラスバルブ(発光管) 2…青色発光蛍光体を含む蛍光体層 3…口金

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 杉本 裕司

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東  
芝堀川町工場内

(72)発明者 戸村 智治

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東  
芝堀川町工場内